

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-075735

(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.Cl. C09D123/28
B05D 1/04
B05D 1/36
B05D 5/12
C09C 3/06
C09D 5/00
C09D 5/24

(21)Application number : 2002-234516 (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 12.08.2002 (72)Inventor : ONOYAMA HIROYUKI
KATAOKA YASUYUKI
NAKAMURA SHIGERU

(54) WHITE CONDUCTIVE PRIMER COATING AND METHOD OF FORMING MULTILAYER COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a white conductive primer which takes the environment into account, does not cause pollution, has a surface electrical resistance of less than $109\Omega/\text{cm}^2$ enabling electrostatic coating, and can obtain an L value of a coated film after heat curing of ≥ 85 , and furthermore a method of forming a coating film by coating a colored base coating and a clear coating on the film of the white conductive primer by electrostatic coating.

SOLUTION: The white conductive primer coating comprises 100 pts.wt. sum of the solid contents of a chlorinated polyolefin (a) and the other resin (b), 50-200 pts.wt. white pigment (c), and 10-150 pts.wt. pigment (d) obtained by coating mica with conductive metal oxide particles. This white conductive primer coating comprises scaly mica coated with any one of tin oxide, an antimony doped tin oxide (ATO), and a tin doped indium oxide (ITO) as the conductive oxide particles in the pigment (d) obtained by coating the base material with the conductive metal oxide particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP 2004-75735 A 2004.3.11

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75735

(P2004-75735A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (略号)
C09D 123/28	C09D 123/28	4D075
B05D 1/04	B05D 1/04 J	4J037
B05D 1/38	B05D 1/38 B	4J038
B05D 5/12	B05D 5/12 B	
C09C 3/08	C09C 3/08	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-234516 (P2002-234516)	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町3-3番1号
(22) 出願日	平成14年8月12日 (2002. 8. 12)	(72) 発明者	小野山 裕之 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	片岡 泰之 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	中村 茂 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白色導電性プライマー塗料及び被覆塗膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 環境を配慮した無公害で、静電塗装が可能な表面電気抵抗値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満で、加熱硬化した塗膜のし値85以上が得られる白色導電性プライマー、さらにその塗膜の上に着色ベース塗料、クリア塗料を静電塗装してなる塗膜形成方法を見出すこと。

【解決手段】 1. 塩素化ポリオレフィン (a)、及びその他の樹脂 (b) の固形分合計100重量部に対して、白色顔料 (c) を50～200重量部、導電性金属酸化物粒子でマイカを被覆した顔料 (d) を10～150重量部配合してなる白色導電性プライマー塗料。

2. 導電性金属酸化物粒子で基材を被覆した顔料 (d) において、導電性金属酸化物粒子が酸化錫、アンチモンドープ酸化錫 (ATO)、錫ドープ酸化インジウム (ITO) のいずれかで被覆した鱗片状のマイカである1項に記載の白色導電性プライマー塗料。

【選択図】

なし

(2)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩素化ポリオレフィン（a）、及びその他の樹脂（b）の固形分合計100重量部に対して、白色顔料（c）を50～200重量部、導電性金属酸化物粒子でマイカを被覆した顔料（d）を10～150重量部配合してなる白色導電性プライマー塗料。

【請求項2】

導電性金属酸化物粒子で基材を被覆した顔料（d）において、導電性金属酸化物粒子が酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）のいずれかで被覆した鱗片状のマイカである請求項1に記載の白色導電性プライマー塗料。

【請求項3】

プラスチック成形品に白色導電性プライマー塗料を塗装して、さらにその塗面に着色ベース塗料を塗装し、次にクリア塗料を施してなる複層塗膜において、白色導電性プライマーの塗膜をセッティング、又は予備加熱、又は加熱乾燥後の白色導電性プライマー塗膜の表面電気抵抗値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であり、かつ着色ベース塗料の塗装後でも、白色導電性プライマー塗膜の表面電気抵抗値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載の白色導電性プライマー塗料。

【請求項4】

プラスチック成形品に白色導電性プライマー塗料を塗装して、塗膜を加熱乾燥した後、白色導電性プライマー塗膜のCIE等色関数に基づく白色度のL値が85以上である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗膜形成方法。

【請求項5】

塩素化ポリオレフィン（a）の塩素含有率が、12～35重量％である塩素化ポリオレフィンである請求項1乃至4項のいずれか1項に記載の白色導電性プライマー塗料。

【請求項6】

プラスチック成形品に、有機溶剤型の白色導電性プライマー塗料を10～45 μm 塗装して、白色導電性プライマーの塗膜をセッティング、又は予備加熱、又は加熱乾燥を施し、次に着色ベース塗料を5～30 μm 静電塗装して未硬化のまま、さらにクリア塗料を10～40 μm の範囲で静電塗装し、3層からなる塗膜を同時に焼き付け硬化する3コート1バーク、又は3コート2バークによる複層塗膜形成方法。

【請求項7】

プラスチック成形品に、水性の白色導電性プライマー塗料を10～45 μm 塗装して、未硬化のまま、又は焼き付け硬化して、次に着色ベース塗料を5～30 μm 静電塗装し、未硬化のまま、さらにクリア塗料を10～40 μm の範囲で静電塗装し、3層からなる塗膜を同時に焼き付け硬化する3コート1バーク、又は3コート2バークによる複層塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック成形品の塗装に関して、環境や人体への影響を配慮した無公害型の白色導電プライマー塗料であって、かつCIE等色関数に基づく白色度のL値が85以上の塗膜を形成し、該白色導電性プライマー塗料の上に、着色ベース塗料、クリア塗料を静電塗装して塗り重ねてなる複層塗膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】自動車車体の内外装などに使用されているポリオレフィン系プラスチック素材の体積固有抵抗値は通常 $10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ 以上であるために、このものに静電塗装法を用いて塗料を直接に塗装することは困難である。

【0003】

したがって、これらの素材に塗料を静電塗装を行うにあたり、導電性を有する塗膜を形成を目的として導電性プライマー塗料が塗装されるが、プライマーを構成する樹脂を導電化する方法の一つとして導電性のフィラーを樹脂中に混合する方法がある。

【0004】

(3)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

従来、導電性フィラーとしては、カーボン、あるいはカーボンのようなストラクチャー構造を有するものや、金属粉末あるいは金属繊維、あるいは導電性を有する金属酸化物の粉末などが利用されている。また導電性フィラーの粒子形状としては、球状よりも繊維形状の方が少ない含有量で形成した塗膜を導電化し易く、増量効果も期待できるため多く使用されてきた。

【0005】

カーボン粉末、カーボン繊維については、比重が小さくその点は望ましいが、白色性の意匠性を損なう、また多量に添加すると塗料の粘度が上がり安定性を損なうなどの問題点がある。

【0006】

金属粉末や金属系繊維は導電性は高いものの、塗膜中で粒子同士が導電経路を形成するためには粒子同士が近接する必要があるため、充填量としては大きなものとなり意匠性や塗料の安定性を損なったりする。

【0007】

導電性付与や白色性の意匠面からは、球状より針状（又は繊維状）が有利であるが、塗料作成時やプラスチック成形品のリサイクルを図った時に空气中に飛散し、環境や人体に与える影響が大きい。このようなことから環境や人体に与える影響が少なく、高い白色性が得られる導電性プライマーが求められてきた。

【0008】

従来の発明において、スルホニウム化合物を含有し、プラスチック部材に静電塗装適性を付与することができ、多層塗膜を形成する際に上層の色相への影響がない導電性プライマー塗料組成物に関する発明として特開2001-311047号公報が挙げられるが、CIE等色関数に基づく白色度のL値が85以上は得られなかった。

【0009】

他に微小鱗片状雲母を含有し、金属やプラスチック面に塗装することができるが電着面に塗装することが望ましい着色塗料に関する発明で、薄膜での白色度、下地隠蔽性が得られる3C1Bの複層塗膜形成方法に関して、特開2001-29873号公報が挙げられるが、プライマー塗料が、静電塗装が可能な表面固有抵抗値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であり、かつL値が85以上の高白色度は得られなかった。このようなことから安全性や環境問題を考慮した白色導電性プライマー、さらには薄膜でL値が85以上の高白色度が得られる塗膜形成方法が求められていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、安全性や環境問題を考慮した静電塗装が可能で、塗膜の白色度のL値85以上が得られる白色導電性プライマー塗料を見出し、さらに着色塗料ベース塗料、クリア塗料を塗り重ねる3コート1ベーク（3C1B）方式、又は3コート2ベーク（3C2B）方式による複層塗膜形成方法により本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は

1. 塩素化ポリオレフィン（a）、及びその他の樹脂（b）の固形分合計100重量部に
対して、白色顔料（c）を50～200重量部、導電性金属酸化物粒子でマイカを被覆した
顔料（d）を10～150重量部配合してなる白色導電性プライマー塗料、
2. 導電性金属酸化物粒子で基材を被覆した顔料（d）において、導電性金属酸化物粒子
が酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）のい
ずれかで被覆した鱗片状のマイカである1項に記載の白色導電性プライマー塗料、
3. プラスチック成形品に白色導電性プライマー塗料を塗装して、さらにその塗面に着色
ベース塗料を塗装し、次にクリア塗料を施してなる複層塗膜において、白色導電性プライ
マーの塗膜をセッティング、又は予備加熱、又は加熱乾燥後の白色導電性プライマー塗膜の
表面電気抵抗値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であり、かつ着色ベース塗料の塗装後でも、白色
導電性プライマー塗膜の表面電気抵抗値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であることを特徴とする

(4)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

1項又は2項に記載の白色導電性プライマー塗料、

4. プラスチック成形品に白色導電性プライマー塗料を塗装して、塗膜を加熱乾燥した後、白色導電性プライマー塗膜のCIE等色関数に基づく白色度のL値が85以上である1項乃至3項のいずれか1項に記載の塗膜形成方法、

5. 塩素化ポリオレフィン(a)の塩素含有率が、12~35重量%である塩素化ポリオレフィンである1項乃至4項のいずれか1項に記載の白色導電性プライマー塗料、

6. プラスチック成形品に、有機溶剤型の白色導電性プライマー塗料を10~45 μ m塗装して、白色導電性プライマーの塗膜をセッティング、又は予備加熱、又は加熱乾燥を施し、次に着色ベース塗料を5~30 μ m静電塗装して未硬化のまま、さらにクリヤ塗料を10~40 μ mの範囲で静電塗装し、3層からなる塗膜を同時に焼き付け硬化する3C1B、又は3C2Bによる複層塗膜形成方法、

7. プラスチック成形品に、水性の白色導電性プライマー塗料を10~45 μ m塗装して、未硬化のまま、又は焼き付け硬化して、次に着色ベース塗料を5~30 μ m静電塗装し、未硬化のまま、さらにクリヤ塗料を10~40 μ mの範囲で静電塗装して、3層からなる塗膜を同時に焼き付け硬化する3C1B、又は3C2Bによる複層塗膜形成方法、に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の白色、及び塗膜形成方法について順に説明する。

【0013】

本発明の白色導電性プライマーを塗装する被塗物としてのプラスチック成形品は、例えば、バンパー、スポイラー、グリル、フェンダーなどの自動車外板部、さらに家庭電化製品の外板部などに使用されているプラスチック成形品などが挙げられ、これらの材質として、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンなどの炭素数が2~10のオレフィン類から選ばれた1種、又は2種以上を重ねせしめてなるポリオレフィンが特に好適であるが、これら以外に、ポリカーボネート、ABS樹脂、ウレタン樹脂、及びナイロンなどにも適用することができる。これらのプラスチック成形品は、白色導電性プライマーの塗装に先立ち、それ自体既知の方法で、脱脂処理、水洗処理などを適宜行っておくことができる。

【0014】

塩素化ポリオレフィン(a)：

塩素化ポリオレフィン(a)は、ポリオレフィンの塩素化物であって、塩素化するポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、メチルブテンから選ばれた1種もしくは2種以上の重合体、さらにこれらのオレフィン類と酢酸ビニル、ブタジエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどとのラジカル共重合体が挙げられる。重量平均分子量が30,000~150,000、特に50,000~120,000の範囲内が好ましい。

【0015】

このうち、特に、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレン共重合体、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体などが好適である。また、塩素化ポリオレフィンに重合性モノマーをグラフト重合させたものも含まれる。これらの重合性モノマーとして、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、(メタ)アクリル酸のアルコキシアルキル、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートとモノカルボン酸との付加物、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

【0016】

また塩素化ポリオレフィン(a)に水分散性を付与するためには、単量体として、重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物を既知の方法によりグラフト重合することにより調整することができる。重合性不飽和ジカルボン酸又はその無水物は、1分子中に1個の重合性不飽和結合と2個以上のカルボキシル基、又はその無水基を有する化合物であり、例えば、マレイン酸及びその無水物、イタコン酸及びその無水物、シトラコン酸及びその無水

(5)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

物などが挙げられ、これらから選ばれた1種以上を好適に使用することができる。これらの単量体の使用量は、塩素化ポリオレフィンとの合計量に基づいて90～10重量%、特に80～30重量%が好ましい。

【0017】

塩素化ポリオレフィン(a)へのグラフト重合反応は、既知の方法により行うことができる。重合性不飽和ジカルボン酸、又はその無水物の比率は、得られる変性されたポリオレフィンのケン化価が10～60mg KOH/g、特に20～50mg KOH/gの範囲内に包含される程度が好ましい。

【0018】

塩素化ポリオレフィン(a)は水溶化又は水分散化のために、その分子中に含まれるカルボキシル基の一部、もしくは全部をアミン化合物で中和することが好ましい。

【0019】

アミン化合物として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン；ジメチルアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミンなどの1級アミンなどが挙げられる。水溶化又は水分散化のために、これらのアミン化合物と共に界面活性剤を併用することも可能である。

【0020】

このような塩素化ポリオレフィン(a)の塩素化率は50重量%以下、好ましくは12～35重量%、特に好ましくは15～22重量%が適している。重量平均分子量は、1,000～120,000、好ましくは30,000～80,000範囲内が適している。

【0021】

その他の樹脂(b)：本発明の白色導電性塗料組成物は、必要に応じてその他の樹脂(b)として、水性でも有機溶剤型のいずれでも用いることができるが、最近の低VOC化傾向から水性が好ましく水性の白色導電性塗料の場合には、水溶性化もしくは水分散化するのに十分な量の親水性基(例えば、カルボキシル基、水酸基、メチロール基、アミノ基、スルホン酸基、ポリオキシエチレン結合など)を有する、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂が挙げられ、アクリル樹脂又はポリエステル樹脂、ウレタン樹脂が好適である。

【0022】

ポリエステル樹脂は、通常、多塩基酸と多価アルコールとのエステル化反応によって得ることができる。多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物(無水物を含む)で、多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であって、通常のもので使用できる。さらに一塩基酸、高級脂肪酸、油成分などで変性したものも含まれる。

【0023】

ポリエステルへの水酸基の導入は、2価アルコールと共に3価アルコールを併用することによって行うことができる。また、このポリエステルには、水酸基と共にカルボキシル基を併存してもよい。

【0024】

アクリル樹脂は、モノマー成分として、水酸基含有アクリルモノマー、アミノ基含有アクリルモノマー、芳香族ビニルモノマー及び必要によりその他のモノマーをラジカル共重合反応を行うことにより合成される。

【0025】

水酸基含有アクリルモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとカプロラクトンとの付加生成物(例えばダイセル株式会社製の商品名としてブラクセルFA-2、及びFM-3等が挙げられる。)これらは単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0026】

アミノ基含有アクリルモノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ

(5)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジ-*t*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

【0027】

その他のモノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0028】

該カルボキシル基を有するポリエステル樹脂又はアクリル樹脂は通常10～100mg KOH/g、好ましくは15～50mg KOH/gの範囲内の酸価を有することができる。重量平均分子量は1,000～100,000、好ましくは1,500～70,000の範囲が適している。

【0029】

ウレタン樹脂は、水性の導電性プライマーに用いる場合には、親水性のウレタン樹脂が好適に使用できる。かかる親水性のウレタン樹脂は、例えば、(I) 脂肪酸及び/又は脂環式ジイソシアネート、(II) 数平均分子量が500～5,000のジオール、(III) 低分子量ポリヒドロキシ化合物及び(IV) ジメチロールアルカン酸をワンショット又は多段法により反応させて得られるウレタンプレポリマーを中和後、又は中和しながら伸長、乳化することにより得ることができ、特に、製造工程で使用された有機溶剤の一部もしくは全部を留去してなる平均粒子径0.001～1.0 μ m程度の自己乳化型ウレタン樹脂の水分散体が好ましい。

【0030】

ポリイソシアネート化合物としては、未反応のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、又はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック剤でブロックしたブロック化ポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0031】

このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂肪族又は脂環族のポリイソシアネート化合物、これらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などを反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物を挙げることができる。

【0032】

一方、ブロック剤はポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温において安定で、かつ約100～200℃に加熱した際、ブロック剤を解離して遊離のイソシアネート基を再生することが望ましい。

【0033】

このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-*t*-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；*n*-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。

(7)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

【0034】

本発明の白色導電性プライマーにおける塩素化ポリオレフィン (a) とその他の樹脂 (b) の配合比率は、両成分の固形分合計にもとづいて、塩素化ポリオレフィン (a) は、90～10重量%、好ましくは20～70重量%の範囲、その他の樹脂 (b) は10～90重量%、好ましくは30～80重量%の範囲が素材のポリオレフィンとの付着性や塗料安定性の面から好ましい。

【0035】

他に、添加剤としては、セルロースアセテートブチレート、具体的には、米国イーストマンコダック社の製品、例えば、商品名で、「CAB-171-2」、「CAB-381-0.5」、「CAB-381-2」、「CAB-531-2」、「CAB-551-0.2」、「CAB-551-0.01」等が使用できる。

【0036】

白色顔料 (c) :

白色を呈するために添加する白色顔料としては、例えば、酸化チタン (ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタンなど)、鉛白、亜鉛華、硫化亜鉛、リトボンなどが挙げることができるが、耐薬品性、意匠性の面から酸化チタンが好ましい。

【0037】

平均粒子径としては、約0.05～2.0 μ m、特に0.1～1.0 μ m程度であるルチル型の酸化チタンが最も好適である。配合量としては、塩素化ポリオレフィン (a)、及びその他の樹脂 (b) の固形分合計100重量部に対して、5～200重量部、好ましくは10～180重量部、さらに好ましくは50～150重量部程度の割合で使用することが好ましい。

【0038】

導電性金属酸化物粒子で基材を被覆した顔料 (d) :

本発明の白色導電性プライマー塗料における導電性フィラーとして、導電性金属酸化物粒子で基材を被覆した顔料 (d) が用いられ、具体的には、導電性金属酸化物粒子は、アンチモンドープ酸化錫 (ATO)、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、フッ素ドープ酸化錫 (FTO)、リンドープ酸化錫、アンチモン酸亜鉛、インジウムドープ酸化亜鉛、酸化ルテニウム、酸化レニウム、酸化銀、酸化ニッケル、酸化銅などのいずれでも可能であるが、特にこの中でもアンチモンドープ酸化錫 (ATO)、又は錫ドープ酸化インジウム (ITO)、基材としては、上記加熱処理によって形状変化、分解等を起こさないものであれば特に限定されるものではないが、無機成分を主体とする粒子が好ましく、特に、平均長さが0.5～40 μ m、好ましくは1～20 μ mであり、平均厚さが0.05～2 μ m、好ましくは0.05～0.8 μ mである鱗片状のマイカ (雲母) が用いられる。

【0039】

上記、導電性金属酸化物粒子で基材を被覆した顔料 (d) の配合量は、塩素化ポリオレフィン (a)、及びその他の樹脂 (b) の固形分合計100重量部に対して、10～150重量部、好ましくは30～120重量部、さらに好ましくは50～110重量部配合して、水性、又は有機溶剤型の白色導電性プライマー塗料が製造される。

【0040】

水性、又は有機溶剤型の白色導電性プライマー塗料としては、従来から公知の塗装方法の中から適宜選択して使用することができるが、静電塗装が可能であること、塗装によって形成した塗膜を加熱乾燥した後、白色導電性プライマー塗料の塗膜のCIE等色関数に基づく白色度のL値が85以上であることが特徴であり、塗装膜厚としては10～45 μ m、好ましくは25～35 μ mの範囲である。

【0041】

複層塗膜形成方法:

プラスチック成形品の複層塗膜形成方法について述べる。

【0042】

白色導電性プライマー塗料: まず被塗物であるプラスチック成形品に本発明の白色導電性

(8)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

プライマー塗料が塗装される。

【0043】

水性の白色導電性プライマー塗料である場合は、得た塗膜は、40～100℃、好ましくは60～80℃の範囲で1～60分間予備加熱を行うことによりプラスチック成形品の表面固有抵抗値を $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満として導電性が付与することができる。また白色導電プライマー塗料を塗装し、塗膜を加熱乾燥した後の白色度のL値は85以上を呈する効果も得られた。

【0044】

有機溶剤型の白色導電性プライマー塗料である場合は、得た塗膜は、室温でのセッティングを0.5分間～60分間、又は40～140℃の範囲の加熱を0.5分間～60分間施すことによりプラスチック成形品の表面固有抵抗値を $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満として塗膜に導電性を付与することができる。

【0045】

次に、白色導電性プライマー塗料の塗膜の未硬化、又は80～120℃の温度で20～40分間して硬化した塗面に、着色ベース塗料を塗装する。このときの表面固有抵抗値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であれば、トップコートクリア塗膜も静電塗装することができる。

【0046】

着色ベース塗料：着色ベース塗料の塗装は、それ自体既知の方法、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、静電塗装などで行うことができ、白色導電性プライマー塗料の塗膜に導電性があることから静電塗装による方法が好ましい。塗装塗膜は、通常、硬化膜厚で5～30 μm 、好ましくは10～20 μm の範囲内とすることができる。

【0047】

このような着色ベース塗料としては、例えば、カルボキシ基、水酸基などの架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの基体樹脂と、ブロックされていてもよいポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂などの架橋剤からなる樹脂成分を、顔料、その他の添加剤と共に水もしくは溶剤に溶解ないし分散させて塗料化したものを使用できる。

【0048】

顔料成分としては、着色顔料及び／又はメタリック顔料が使用可能であり、顔料成分の少なくとも一部としてメタリック顔料を用いれば、緻密感を有するメタリック調又はシルキーなパール調の塗膜を形成することができる。塗装された着色ベース塗料の塗膜は、例えば、プレヒート、エアブロー等を行い、次にクリア塗料が塗装される。

【0049】

このようなクリア塗料としては、必要に応じて、透明性を阻害しない程度にソリッドカラー顔料及び／又はメタリック顔料を含有させることができ、さらに体質顔料、紫外線吸収剤などを適宜含有せしめることができる。

【0050】

クリア塗料：クリア塗料は、着色ベース塗料の塗膜面に、それ自体既知の方法、例えば、静電塗装、エアレススプレー、エアスプレーなどにより、乾燥膜厚で10～40 μm 、好ましくは20～35 μm の範囲内に塗装することができる。

【0051】

以上に述べた如く白色導電性プライマー塗料の塗膜、着色ベース塗料の塗膜、及びクリア塗料の塗膜の3層の塗膜からなる複層塗膜は、通常の塗膜の焼付け手段により、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等により、約60～約140℃、好ましくは、約80～約120℃の温度で20～約40分間程度加熱して同時に硬化させる3コート1バーク方式、又は3コート2バーク方式により複層塗膜を形成することができ、マンセルチャートのN値において8.7以上、さらには9.0以上の高白色度が得られる。

【0052】

【発明の効果】本発明の白色導電プライマー塗料は、導電性金属酸化物粒子をマイカに被覆した顔料を配合しており、従来の針状の導電性フィラーのように塗料作成時やリサイク

(9)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

ル時に飛散して人体や環境へ悪影響を与えることがなく無公害型である。

【0053】

水性の白色導電性プライマー塗料である場合は、得た塗膜は、室温でのセッティング、予備加熱、加熱乾燥を行うことによりプラスチック成形品の表面固有抵抗値を $10^6 \Omega/\text{cm}^2$ 未満として導電性が付与することができ静電塗装が可能である。また白色導電プライマー塗料を塗装した塗膜の白色度のL値は85以上を呈する効果も得られた。

【0054】

白色導電プライマー塗料を塗装した塗膜の上に、着色ベース塗料、クリヤ塗料を塗装してなる3コート1ベーク、又は3コート2ベークによる複層塗膜は、マンセルチャートのN値において8.7以上、さらには9.0以上の高白色度が得られる効果も見出せた。

【0055】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

【0056】

製造例1 水性用の塩素化ポリオレフィンの製造
塩素化ポリプロピレン（塩素含有率15%、マレイン酸変性量2.0%、ケン価30mg KOH/g、重量平均分子量80,000）500部、n-ヘプタン150部、N-メチルピロリドン50部からなる混合物（50℃）に、ジメチルエタノールアミン12部、及びノイゲンEA-140（ノニオン系界面活性剤、第一工業薬品株式会社製、商品名）5部を仕込み、同温度で1時間攪拌した後、脱イオン水2000部を徐々に仕込み、さらに1時間攪拌を行った。次に、70℃の温度で減圧してn-ヘプタン、及び脱イオン水の合計600部を留去して、固形分24%のポリオレフィンエマルジョンNo.1を得た。

【0057】

製造例2 水性用の塩素化ポリオレフィンの製造
塩素化ポリプロピレン（塩素含有率35%、マレイン酸変性量1.9%、ケン価28mg KOH/g、重量平均分子量60,000）を用いて、製造例1と同様にして、固形分24%のポリオレフィンエマルジョンNo.2を得た。

【0058】

製造例3 水性用のアクリル樹脂の製造
攪拌機、温度計、還流冷却器等の備わったアクリル樹脂反応槽にエチレングリコールモノブチルエーテル40部、イソブチルアルコール30部を仕込み、加熱攪拌し、100℃に達してから下記の単量体等の混合物を3時間かけて滴下した。

スチレン	10部
メチルメタクリレート	38部
n-ブチルアクリレート	25部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20部
アクリル酸	7部
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1部
イソブチルアルコール	5部

滴下終了後、更に30分間100℃に保持した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部とエチレングリコールモノブチルエーテル10部との混合物である追加触媒溶液を1時間要して滴下した。さらに100℃で1時間攪拌を続けた後、冷却し、イソブチルアルコール15部を加え、75℃になったところでN,N-ジメチルアミノエタノール4部を加え、30分間攪拌して固形分濃度50%の水溶性アクリルポリマー溶液を得た。

【0059】

製造例4 ポリエステル樹脂（有機溶剤型の導電性プライマー用）
攪拌機、温度計、精留塔、窒素導入管、還流冷却器などを備えた反応槽に、イソフタル酸17部、ヘキサヒドロフタル酸14部、アジピン酸5.7部、ネオペンチルグリコール8部、1,6-ヘキサジオール18部、トリメチロールプロパン13.5部を仕込み窒素

(10)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

ガス導入下で加熱攪拌して、160℃に達してから3時間かけて230℃まで昇温した。その後、同温度で10時間保持し反応させた後、140℃まで冷却しキシレンを40部を加えて、固形分60%のポリエステルを得た。

【0060】

水性の白色導電性プライマー塗料：

実施例1 白色導電性プライマー塗料No. 1

製造例1で得られたポリオレフィンエマルジョンNo. 1（塩素含有率22%） 40部（固形分）、製造例3で得られた水溶性アクリル溶液 15部（固形分）、UX-5100（注1） 30部（固形分）、ヘキサメチレンジイソシアヌレート 15部（固形分）、JR-903（注2） 130部、ミナテック40CM（注3） 65部を混合し、ディ 10
スパーで十分に攪拌し、白色導電性プライマー塗料No. 1を得た。

【0061】

実施例2～5 白色導電性プライマー塗料No. 2～5

実施例1と同様の操作にて、表1の配合内容のようにして白色導電性プライマー塗料No. 2～5を得た。

【0062】

比較例1～5

表1の配合内容のようにして白色導電性プライマー塗料No. 6～No. 10を得た。

【0063】

【表1】

20

表1 白色導電性プライマーの配合

	水性									
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
白色導電性プライマー	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
ポリオレフィンエマルジョンNo.1	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ポリオレフィンエマルジョンNo.2					40					
製造例3で得られた水溶性アクリル溶液	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
サンプレンUX-5100（注1）	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ヘキサメチレンジイソシアヌレート	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
JR-903（注2）	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
ミナテック40CM（注3）	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
MEC500（注4）			65	65						
アセチンブラックEC600J（注5）							1	2.5		
デントールWK500（注6）									100	
金属酸化物被覆鱗片状雲母（注7）										3

30

（注1）サンプレンUX-5100A：商品名、三洋化成工業株式会社製、ウレタンエマルジョン

（注2）JR-903：商品名、テイカ社製、ルチル型酸化チタン

（注3）ミナテック40CM：商品名、メルク株式会社製、酸化アンチモン・酸化錫表面被覆された鱗片状雲母、導電性顔料

（注4）MEC500：商品名、テイカ株式会社製、酸化アンチモン・酸化錫表面被覆された鱗片状雲母、導電性顔料 40

（注5）ケッチェンブラックEC600J：商品名、ライオン株式会社製、導電性カーボン

（注6）デントールWK500：商品名、大塚化学株式会社製、酸化スズ／アンチモンで表面被覆された針状酸化チタン

（注7）金属酸化物被覆鱗片状雲母：メルク株式会社製、チタン酸鉄を含む（FeTiO₃）を含む金属酸化物で被覆された微小鱗片状雲母顔料、最大粒径15～20μm、表面処理層の厚さ約60nm。

【0064】

有機溶剤型の白色導電性プライマー塗料：

50

(11)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

実施例6 白色導電性プライマー塗料No. 11の製造
マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンNo. 1 (注8) 50部 (固形分)、製造例4で得られたポリエステル樹脂 30部 (固形分)、ヘキサメチレンジイソシアヌレート 20部 (固形分)、JR-903 130部、ミナテック40CM 65部を混合し、ディスペーで十分に撹拌し、白色導電性プライマー塗料No. 11を得た。

【0065】

実施例7 白色導電性プライマー塗料No. 12の製造
実施例6と同様の操作にて、表2の配合内容のようにして白色導電性プライマー塗料No. 12を得た。

【0066】

19

実施例8 白色導電性プライマー塗料No. 13の製造
マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンNo. 2 (注9) 50部 (固形分)、製造例4で得られたポリエステル樹脂 30部 (固形分)、ヘキサメチレンジイソシアヌレート 20部 (固形分)、JR-903 130部、MEC500 65部を混合し、ディスペーで十分に撹拌し、白色導電性プライマー塗料No. 13を得た。

【0067】

実施例9 白色導電性プライマー塗料No. 14の製造
表2の配合内容のようにして白色導電性プライマー塗料No. 14を得た。

【0068】

比較例6、比較例7 白色導電性プライマー塗料No. 15～16の製造
表2の配合内容のようにして白色導電性プライマー塗料No. 15、白色導電性プライマー塗料No. 16を得た。

20

【0069】

【表2】

表2 白色導電性プライマーの配合

	有機溶剤型					
	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例6	比較例7
白色導電性プライマー	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16
マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンNo. 1 (注8)	50	50			50	50
マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンNo. 2 (注9)			50	50		
製造例4で得られたポリエステル樹脂	30	30	30	30	30	30
ヘキサメチレンジイソシアヌレート	20	20	20	20	20	20
JR-903 (注2)	130	130	130	130	130	130
ミナテック40CM (注3)	65	80				
MEC 500 (注4)			65	80		
タッチングラックEO600J (注5)						2.5

数字は固形分

30

【0070】

(注8) マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンNo. 1：マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液、塩素含有率20%、酸価35mg KOH/g、重量平均分子量6000。 40

【0071】

(注9) マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンNo. 2：マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液、塩素含有率35%、酸価35mg KOH/g、重量平均分子量6000。

【0072】

試験板の作成 水性の白色導電性プライマー塗料を用いた場合：
バンパーに成型加工したポリプロピレン (脱脂処理済み) に、白色導電性プライマー塗料No. 1～No. 10を膜厚20μmになるようにスプレー塗装し、室温で1分間放置してから、80℃1分予備加熱、その未硬化面に着色ベース塗料として、ソフレックス#4 50

(12)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

20マイカベース（関西ペイント社製、商品名、ポリエステルウレタン系有機溶剤系メタリックベース塗料）を膜厚15～20 μm になるように静電塗装し、室温で3分間放置してから、クリヤ塗料として「ソフレックス#520クリヤ」（関西ペイント社製、商品名、アクリルウレタン系有機溶剤型クリヤ塗料）を膜厚25 μm になるように静電塗装し、室温で5分間放置してから、120℃で30分間加熱して、複層塗膜を得た。

【0073】

溶剤型の白色導電性プライマー塗料を用いた場合：

バンパーに成型加工したポリプロピレン（脱脂処理済み）に、白色導電性プライマー塗料No. 11～No. 16を膜厚20 μm になるようにスプレー塗装し、室温で1分間放置してから、その未硬化面に着色ベース塗料として、ソフレックス#420マイカベース（10
関西ペイント社製、商品名、ポリエステルウレタン系有機溶剤系メタリック塗料）を膜厚15～20 μm になるように静電塗装し、室温で3分間放置してから、クリヤ塗料として、「ソフレックス#520クリヤ」（関西ペイント社製、商品名、アクリルウレタン系有機溶剤型クリヤ塗料）を膜厚25 μm になるように静電塗装し、室温で5分間放置してから、120℃で30分間加熱して、複層塗膜を得た。

【0074】

上記、試験板を用いて以下の試験方法にて、水性の白色導電性プライマー塗料を用いた場合の結果を表3に示す。

【0075】

有機溶剤型の白色導電性プライマー塗料を用いた場合の結果を表4に示す。

20

【0076】

【表3】

表3 試験結果（有機溶剤型塗料）

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
実証塗料組成		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
導電性銀ペースト（他）		銅片状	銅片状	銅片状	銅片状	銅片状		カーボンブラック	カーボンブラック	銅粉	銀ペースト（他）
ポリシリコン樹脂の低分子含有率（％）		20	22	25	27	30	22	25	28	30	20
白色導電性プライマー	表面電気抵抗値A（注10）	1×10^7	2×10^8	2×10^7	3×10^8	2×10^8	1×10^7	2×10^8	3×10^8	3×10^8	1×10^7
	表面電気抵抗値B（注11）	1×10^8	2×10^8	3×10^8	2×10^8	2×10^8	8×10^7	2×10^8	3×10^8	3×10^8	8×10^7
	クリヤ耐電圧（注14）	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△
	しじり（注15）	90	80	90	86	80	95	60	90	84	85
	白風防層膜厚（注16）	20	20	24	20	20	48	15	10	23	20
導電塗膜	外観（注17）	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	耐熱（注18）	90	85	90	85	85	95	60	90	85	85
	耐水性（注19）	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
リサイクル性（注20）		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○

30

【0077】

【表4】

(13)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

表4 試験結果 (水性塗料)

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 15	比較例 16
導電性材料組成物		No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15	No. 16
導電性顔料の形状 他		鱗片状	鱗片状	鱗片状	鱗片状		カーボンブラック
ポリオレフィン樹脂の含有率 (%)		20	20	35	35	20	20
白色導電性プライマー	表面電気抵抗値 C (注12)	1×10^7	1×10^5	1×10^5	1×10^5	1×10^7	3×10^5
	表面電気抵抗値 D (注13)	1×10^8	1×10^7	3×10^7	1×10^7	8×10^8	3×10^7
	クリア静電塗装性 (注14)	○	○	○	○	△	○
	L値 (注15)	90	85	90	85	95	50
	白層膜厚 (注16)	23	20	24	20	50	10
透明塗膜	外観 (注17)	○	○	○	○	○	○
	H値 (注18)	90	85	9	85	95	5.0
	付着性 (注19)	○	○	○	○	○	○
リサイクル性 (注20)		○	○	○	○	○	○

10

【0078】

(注10) 表面電気抵抗値 A: 白色導電性塗料No. 1~No. 10を塗装しその塗膜を80℃で1分間予備乾燥、更に、120℃で30分乾燥させ、ベースコート塗布前の、塗面の表面電気抵抗値をTREK社製、商品名「MODEL150」で測定した。測定値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であれば安定したベースコートの静電塗装が可能である。

【0079】

(注11) 表面電気抵抗値 B: 白色導電性塗料No. 1~No. 10を塗装しその塗膜を80℃で1分間予備乾燥、更に120℃で30分で加熱乾燥させ、その後ベースコートを塗布し、ベースコート塗布1分後の、塗面の表面電気抵抗値をTREK社製、商品名「MODEL150」で測定した。測定値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であれば安定したクリアーコートの静電塗装が可能である。

【0080】

(注12) 表面電気抵抗値 C: 白色導電性塗料No. 11~No. 16を塗装し、その塗膜を室温で1分放置後、ベースコート塗布前の、塗面の表面電気抵抗値をTREK社製、商品名「MODEL150」で測定した。測定値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であれば安定したベースコートの静電塗装が可能である。

【0081】

(注13) 表面電気抵抗値 D: 白色導電性塗料No. 11~No. 16を塗装し、その塗膜を室温で1分放置後、ベースコートを塗布し、ベースコート塗布1分後の塗面の表面電気抵抗値をTREK社製、商品名「MODEL150」で測定した。測定値が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であれば安定したクリアーコートの静電塗装が可能である。

【0082】

(注14) クリア静電塗装性: ベースコート塗装時にベースコートの溶剤により、プライマー塗膜が溶剤膨潤し、表面電気抵抗値が上昇し、クリアーコートが静電塗装不可能な状態になる場合がある。(注13)に記載の表面電気抵抗値 B、又は(注14)に記載の表面電気抵抗値Dの値において、○は $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 未満、△は $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 以上、と評価した。

【0083】

(注15) L値: 白色導電性プライマー塗料No. 1~No. 16をその塗膜を120℃で20分間乾燥したのち、スガ試験機社製カラーコンピュータSM-7を用いてL値を測定した。L値は、CIE等色関数における値で、明度軸の100が真っ白、0が真っ黒である。

【0084】

50

(14)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

(注16) 白黒隠蔽膜厚：白色導電性プライマー塗料No. 1～No. 16を用いて、JIS K5600の「隠蔽力」の記載に準じて白黒下地を隠蔽するのに必要な岩色ベースコートの最小膜厚を測定した。膜厚が薄いほど隠蔽性が良好であることを示す。

【0085】

(注17) 外観：白色導電性プライマー塗料、着色ベース塗料、クリア塗料の3層からなる複層塗膜において、塗面のブツ、ヘコミ、フクレ、岩色などの異常発生の有無を目視で評価した。

○は、異常が全く認められない

△は、異常発生が少し認められた

×は、異常が顕著に求められた

10

(注18) N値：白色導電性プライマー塗料、着色ベース塗料、クリア塗料の3層からなる複層塗膜において、マンセルチャートのN値を求めた。0が黒、10が純白である。

【0086】

(注19) 付着性：白色導電性プライマー塗料、着色ベース塗料、クリア塗料の3層からなる複層塗膜において、素地に達するようにカッターで切り込み2mm幅のゴバン目100個作り、その表面に粘着セロハンテープを粘着し、20℃において急激に剥離した後のゴバン目塗膜の残存数を観察した。

【0087】

(注20) リサイクル性：塗料作成時やプラスチック成形品のリサイクルを図った時に針状の粉塵が空気中に飛散し、それを吸い込んだ際に、肺に刺さり、人体に与える影響が大きい。アスペクト比が3以上のものは針状ウィスカーと定義されており、リサイクルの際に、人体に与える影響が大きいとされている。

20

○は、鱗片形状、又は球状のフィラー

△は、アスペクト比3以上の針状のフィラー

(15)

JP 2004-75735 A 2004.3.11

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

D

C 0 9 D 5/24

C 0 9 D 5/24

F ターム (参考) 4D075 AA09 AE07 AE12 AE13 AE16 AE27 BB24Y BB25Y BB26Z BB27Y

BB29Z CA22 CB06 CB07 DA06 DA23 DB35 DB36 DB37 DB43

DB48 DB50 DB53 DC13 DC18 EA06 EA07 EA10 EA41 EA43

EB12 EB13 EB14 EB19 EB20 EB22 EB32 EB33 EB35 EB36

EB38 EB45 EB56 EC02 EC04 EC11 EC54

4J037 AA26 CA09 CC12 DD05 DD10 DD23 FF11

4J038 CB171 CG002 DB002 DD002 DG002 GA03 GA06 GA09 GA13 HA216

HA546 KA08 KA15 NA17 NA20 PB03 PC08